

⑫ 公開特許公報(A) 平1-204915

⑤Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成1年(1989)8月17日
C 08 F 299/00 M R R 7445-4 J
G 03 C 1/00 3 2 1 7267-2 H
1/68 3 1 1 7267-2 H 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭発明の名称 光学的立体造形用樹脂組成物

⑯特 願 昭63-18469

⑰出 願 昭63(1988)1月27日

⑱発 明 者 小 林 昂 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑲発 明 者 五 十 嵐 勝 利 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑳出 願 人 デソト、インコーポレーテッド アメリカ合衆国、イリノイ州 60017、デス・ブレインズ、ボックス 5030、サウス・マウント・プロスペクト・ロード 1700

㉑出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉒代 理 人 弁理士 岩見谷 周志
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

光学的立体造形用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 架橋脂環式炭化水素基を有するエチレン性不飽和化合物を含むモノマー化合物、

(B) エチレン性不飽和基を有するポリマー及び

(C) 重合開始剤

を含んでなる光学的立体造形用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、光学的立体造形用樹脂組成物に関し、特に低粘度で硬化時の体積収縮率が小さく、硬化後の可撓性に優れた光学的立体造形用樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

近年、特開昭60-247515号公報により、光硬化性液状物質に、硬化に必要な光エネルギー供給を選択的に行って所望形状の立体造形物を形成する

方法が提案された。同様の方法またはその改良技術が、米国特許明細書第4,575,330号(特開昭62-35966号公報)、特開昭62-101408号公報等にも開示されている。この立体造形法の代表的な例は、容器に入れた光硬化性樹脂の液面に、所望パターンの硬化層が得られるように、例えば紫外線レーザーを選択的に照射して硬化層を得、次に該硬化層の上に光硬化性樹脂を1層分供給し、次に前記と同様に光を選択的に照射して前記の硬化層と連続した硬化層を得る積層操作を繰り返すことにより、最終的に所望の立体造形物を得る方法である。

この立体造形法は、製作する造形物の形状が複雑な場合でも、容易に短時間で目的の造形物を得ることができるため、注目されている。

従来、この立体造形法に用いられる光硬化性の液状物質としては、変性ポリウレタンメタクリレート、オリゴエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、感光性ポリイミド、アミノアルキド等があげられている。

(特開昭60-247515号公報)。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ところで、前記の立体造形法では、高い寸法精度の立体造形物を形成するためには、用いられる硬化性液状物質に、粘度が低いこと、硬化時の体積収縮率が小さいことなどの特性が要求され、また立体造形物の用途によっては硬化後の可撓性がさらに要求される。

そこで、本発明の目的は、低粘度で硬化時の体積収縮率が小さく、可撓性に優れた硬化物が得られる光学的立体造形用樹脂組成物を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、

(A) 架橋脂環式炭化水素基を有するエチレン性不飽和化合物を含むモノマー化合物、

(B) エチレン性不飽和基を有するポリマー
および

(C) 重合開始剤

を含んでなる光学的立体造形用樹脂組成物を提供するものである。

または透明な器壁を通して照射すればよく、液中の特定箇所には、例えば光ファイバーのような導光体によって照射することができる。

この光学的立体造形法においては、通常、所望の特定箇所を硬化させた後、被照射位置を硬化部からそれに隣接する未硬化部分へ、連続的にまた段階的に移動させることにより、硬化部分を所望の立体的形状に成長させることができる。被照射位置の移動方法は種々可能であり、例えば光源、容器および硬化部分の1または2以上を移動させる、あるいは容器に未硬化の液状硬化性物質を追加する方法があげられる。

上述の光学的立体造形法には、例えば、特開昭60-24715号、同62-101408号、同62-35966号、「型技術」第2巻第9号第72～73頁に記載の方法のほか、前記の定義に包含される方法はすべて含まれる。

本発明の樹脂組成物は、上記の光学的立体造形法における硬化性液状物質として用いられる。

本発明において、上記の樹脂組成物が用いられる光学的立体造形法とは、硬化性液状物質に光を特定箇所に選択的に照射することにより硬化に必要なエネルギーを供給し、所望形状の立体造形物を得る方法をいう。ここで用いられる硬化性液状物質は、紫外線、可視光等により硬化する光硬化性でもよいし、赤外線により硬化する熱硬化性でもよい。したがって、照射に用いられる光としては、上記のとおり、紫外線、可視光、赤外線があげられる。また、光を硬化性液状物質の特定箇所に選択的に照射する方法も制限されず、例えば、レーザー光、レンズ、鏡等を用いて得られた集束光等を、特定箇所に照射する方法、非集束光を一定パターンのマスクを介して硬化性液状物質に照射することにより、特定箇所にのみ照射する方法などがあげられる。さらに、光の照射を受ける特定箇所は、容器に入れられた硬化性液状物質の液面、容器の側壁または底壁と接した面あるいは液中でもよい。硬化性液状物質の液面または器壁との接触面に光を照射するには、光を外部から直接

本発明の樹脂組成物に用いられる(A)成分であるモノマー化合物には架橋脂環式炭化水素基を有するエチレン性不飽和化合物(以下、「架橋エチレン性不飽和化合物」と略称する)が含まれる。

前記の架橋脂環式炭化水素基の具体例としては、イソボルニル基、ジシクロペンテニル基、ボルニル基などをあげることができる。これら架橋脂環式炭化水素基を有する架橋エチレン性不飽和化合物の例としては、これら架橋脂環式炭化水素基のアクリレート、メタクリレート、オキシエチルアクリレートおよびオキシエチルメタクリレートを挙げることができ、具体例としてはイソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ボルニルアクリレート、ボルニルメタクリレート、イソボルニルオキシエチルアクリレート、イソボルニルオキシエチルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレートおよびジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレートを挙げることができる。これら

の中でも好ましい架橋エチレン性不飽和化合物としては、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレートを挙げることができる。

(A) 成分であるモノマー化合物は、上記の架橋エチレン性不飽和化合物の他に必要に応じて他のモノマー化合物を、本発明の樹脂組成物の硬化速度、硬化後の力学的特性等に、併用により弊害がでない範囲で併用することができる。併用することができる他のモノマー化合物は、架橋エチレン性不飽和化合物と相溶性がよく、かつエチレン性不飽和基を有する化合物であり、本発明の樹脂組成物の粘度及び硬化物の力学的特性を調節することができる。この他のモノマー化合物としては、単官能性化合物及び多官能性化合物のいずれも用いられる。比較的弾性率の低い硬化物を所望する場合には主として単官能性化合物が用いられるが、多官能性化合物を適当な割合で使用することにより硬化物の弾性率を調節することもできる。これ

ら単官能性化合物および多官能性化合物は特に限定するものではなく、次のようなものを例示することができる。

単官能性化合物：2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エチルジエチレングリコールアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ジシクロペンタジエンアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、メチルトリエチレングリコールアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクタールアクリレート等のアクリル系化合物、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のメタクリル系化合物、ビニルピロリドン、ビニルフェノール、アクリルアミド、酢酸ビニル、ビニ

ルエーテル、スチレン。

多官能性化合物：トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジシクロペンテニルジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ジアリルアジベート、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、ビスフェノールAグリシジルエーテルの両末端アクリル酸付加物。

これらのうち好ましいのは、硬化速度、相溶性の点から官能基がアクリロイル基であるアクリレート類である。

(A) 成分としてのモノマー化合物における架橋エチレン性不飽和化合物の割合は、2重量%以上、特に10重量%以上であることが好ましい。この割合が2重量%未満であると組成物の粘度、硬化速度、硬化後の力学的特性、例えばヤング率等が悪

化するようになる。

また、(A) 成分であるモノマー化合物全体の合計使用量は、本発明の樹脂組成物に対して5~80重量%であることが好ましく、特に10~60重量%であることが好ましい。

本発明の樹脂組成物に使用される(B) 成分であるエチレン性不飽和基を有するポリマーの種類は特に限定されず、アクリロイル基やメタクリロイル基のエチレン性不飽和基を有するポリマーを使用することができる。

本発明で使用することができる(B) 成分のポリマーとしては、エステル骨格、エーテル骨格、ウレタン骨格、エポキシ骨格等を有し、エチレン性不飽和基を有するポリマーを挙げることができる。

具体的には、例えばポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエポキシジオール等のジオール化合物とジイソシアネート化合物とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応させて得られるポリマーを挙げることができる。

ここで、ポリエーテルジオールとしては、例えばポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシテトラメチレンジオール等が挙げられる。

ポリエステルジオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の多価アルコールとフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等の多塩基酸とを反応して得られるポリエステルジオールが挙げられる。

また、ポリカプロラクトンジオールとしては、ε-カプロラクトンと、例えばエチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール等の2価のジオールを反応させて得られるポリカプロラクトンジオールが挙げられ、ポリカーボネートジオールとしては、DN-980（日本ポリウレタン製）、DN-981（同）、DN-982（同）、

DN-983（同）、PC-8000（米国 PPG社製）等が挙げられる。

さらに、ポリエポキシジオールとしては、ビスフェノールAやビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物にエピクロルヒドリンを反応させジグリシジルエーテルとし、このジグリシジルエーテルに（メタ）アクリル酸を反応させて得られるジオール等が挙げられる。

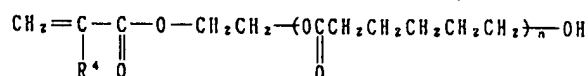
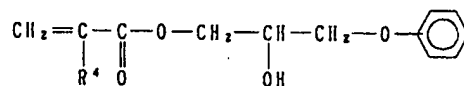
また、上記ジイソシアネートとしては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,3-キシレンジイソシアネート、1,4-キシレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソ

シアネート)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、6-イソプロピル-1,3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等を挙げることができる。

さらに、エチレン性不飽和基を有する化合物としては、例えば、水酸基、酸ハライド基またはエポキシ基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物を挙げることができる。

水酸基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘ

キシル（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、下記構造式：



（式中、R⁴はHまたはCH₃であり、nは1～5である）

で表される（メタ）アクリレート、さらにアルキルグリシジルエーテル、アリアルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応により得られる化合物も挙げることができる。

酸ハライド基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物としては、アクリル酸クロライド、

メタクリル酸クロライド、アクリル酸ブロマイド、メタクリル酸ブロマイド等のアクリル酸ハライドおよびメタクリル酸ハライドを例示することができる。

エポキシ基を有するアクリル系またはメタクリル系化合物としては、アクリル酸またはメタクリル酸のグリシジルエステル等が挙げられる。

さらに、上記以外のポリエーテル、ポリエステル、ポリエポキシ樹脂にエチレン性不飽和基を導入したポリマーも使用することができる。

また、(B)成分のエチレン性不飽和基を有するポリマーは、数平均分子量が300～7000であるものが好ましく、特に500～5000の範囲のものが好ましい。

これらの(B)成分のポリマーは、本発明の樹脂組成物に5～90重量%、特に20～80重量%の範囲で配合することが好ましい。該ポリマーの割合が5重量%未満であると、組成物の硬化時の体積収縮率の増加、硬化物の力学特性の悪化等が生じやすくなる。また、該ポリマーの割合が90重量%を

これらの光重合開始剤は1種または2種以上を組合せて用いられ、また必要に応じてアミン系化合物等の増感剤(放射線重合促進剤)が併用して用いられる。

・熱重合開始剤：ベンゾインパーオキシド、1-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、1-ブチルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル等。

この(C)成分である重合開始剤の使用量は、通常、本発明の樹脂組成物中0.1～5重量%、好ましくは1～3重量%である。

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、レベリング剤、界面活性剤、有機ケイ素化合物、無機充填剤等を配合してもよい。

本発明の樹脂組成物は、前記(A)、(B)および(C)を混合し、あるいは必要に応じて他の成分を添加してなるものであるが、この各成分の混合方法は特に限定されない。

本発明の樹脂組成物を使用して光学的立体造

型すると得られる樹脂組成物の粘度が上昇し、光学的立体造形物の製造が困難となる。

本発明の組成物に使用される(C)成分である重合開始剤の種類は特に限定されず、種々の光重合開始剤および熱重合開始剤を使用することができ、具体的には次の化合物を例示することができる。

・光重合開始剤：2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノ、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、アセトフェノンジエチルケタール、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン-1-オン、チオキサントン系化合物等。

法により、造型物を得る場合に使用される光は、該組成物が光硬化性であるか、熱硬化性であるかに応じて選ばれ、紫外線、可視光、赤外線等が用いられる。

本発明の樹脂組成物が用いられる光学的立体造形法は前述したとおりであるが、その代表的な方法としては、液状であるこの組成物に所望のパターンを有する硬化層が得られるように光を選択的に照射して硬化層を形成し、次に該硬化層に隣接する未硬化の組成物層に同様にして光を照射して前記の硬化層と連続した硬化層を新たに形成する積層操作を繰返し、最終的に目的にする立体的、即ち3次元的形状を有する造形物を得る方法である。

上記方法のさらに具体的態様としては次に例示のものが挙げられる。

①第1の硬化層が形成されたのち、次の硬化層分の未硬化の組成物を得られた第1の硬化層の上に追加供給し、さらに光を照射して次の硬化層を形成する操作を繰返す方法。

②組成物中に底板を第1の硬化層の分の深さだけ沈め、第1の硬化層が形成されたのち、底板をさらに一層分の深さだけ沈めることにより、一層分の未硬化の組成物を第1の硬化層の上に流入させ、さらに光を照射して次の硬化層を形成する操作を繰返す方法。

③透明な底板を有する函体を容器に入れた組成物中に沈下させ、該底板と容器の底面との間の間隙に形成される組成物層を第1の硬化層の厚さと同じにしておいて、該組成物層に函体の透明な底板を通して光を照射し、第1の硬化層を形成させたのち、函体を上げて第1の硬化層と函体の透明な底板との間の間隙に組成物を流入させ、さらに光を同様に照射して次の硬化層を形成する操作を繰返す方法。

④底が透明である容器中に入れた組成物中に板を沈めて、該板と容器の底面との間の間隙に形成される組成物層を第1の硬化層の厚さと同じにしておいて、該組成物層に容器の透明な底を通して光を照射して第1の硬化層を形成させたのち、前

記の板を一層の厚さ分だけ上げることにより一層分の未硬化の組成物を第1の硬化層と板との間の間隙に流入させ、次に光を前記と同様にして照射して次の硬化層を形成する操作を繰返す方法。

(実施例)

次に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

攪拌機を備えた反応容器に、イソボルニルアクリレート[®]を38.4g、ジエポキシアクリレートポリマー（共栄社油脂化学工業[®]製エポキシエステル3002A、数平均分子量580）を57.6g、光重合開始剤（チバガイギー[®]製イルガキュア184）を3.99g および重合禁止剤ハイドロキノノンモノメチルエーテルを0.01g 投入して混合し、樹脂組成物を得た。

この樹脂組成物の粘度を測定し、さらに以下の方法に従って、硬化物の収縮率および硬化物のゲル含量率ならびに硬化物のヤング率を測定した。結果を表-1に示す。

硬化物の収縮率およびゲル含量率

集束したHe-Cd レーザー光（出力20mW、波長3250Å）を、樹脂組成物の表面に対して垂直に、60mm×70mm×0.5mmの矩形をえられるように照射した。硬化した樹脂組成物の密度（ D_1 ）および硬化前の樹脂組成物の密度（ D_2 ）を測定し、下式より硬化物の収縮率を算出した。

$$\text{収縮率 (\%)} = 100 \times \left\{ (1/D_2) - (1/D_1) \right\} / (1/D_2)$$

また、この時の硬化物のゲル含量率を、以下の方法にしたがって測定した。

硬化物の収縮率の測定に使用したものと同一の条件で樹脂組成物を硬化させ、得られた硬化物から60mm×10mm×0.5mmの矩形を7本切出した。これらの重量を23℃で測定したのち、円筒ろ紙に充填し、ソックスレー抽出器を用いてメチルエチルケトンにより10時間抽出した。抽出を終了したのち、50℃、減圧下で5時間乾燥させた。乾燥終了後、再度23℃で残留硬化物の重量を測定し、ゲル含量率を算出した。

硬化物のヤング率

集束したHe-Cd レーザー光（出力20mW、波長3250Å）を、樹脂組成物の表面に対して垂直に、100mm×6mm×0.5mmの矩形が得られるように照射した。硬化した樹脂組成物を23℃、相対湿度50%で24時間状態調整し、試験片とした。この試験片のヤング率を、引張試験機を用いて、湿度23℃、相対湿度50%において引張速度25mm/min、標線間の距離50mmの条件で測定した。

比較例 1

イソボルニルアクリレートの代わりにビニルピロリドン[®]を38.4g 使用した以外は、実施例1と同様にして組成物を得、これについても実施例1と同様にして粘度、硬化物の収縮率、硬化物のゲル含量率および硬化物のヤング率を測定した。結果を表-1に示す。

表 - 1

| | 実施例 1 | 比較例 1 |
|------------------------------------|-------|-------|
| 粘 度 (cP/25℃) | 650 | 100 |
| 硬化物の収縮率 (%) | 2.68 | 5.13 |
| 硬化物のゲル含率 (%) | 96 | 96 |
| 硬化物のヤング率* (kg/mm ²) | 180 | 190 |

注 * 伸び 2.5 % 時の抗張力

〔発明の効果〕

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、低粘度で、しかも硬化時の体積収縮率が小さいため、光学的立体造形法により、寸法精度の良い造形物を得ることができる。また硬化後の可撓性にも優れるため、良好な力学的特性を有する造形物を得ることができる。

代理人 弁理士 岩見谷 周志

第 1 頁の続き

⑦発 明 者 エドワード マーフィ アメリカ合衆国, イリノイ州 60058, マウント・ブロス
ー ベクト, エス. ハイ・ルーシ 18

⑦発 明 者 ロバート イー. アン アメリカ合衆国, イリノイ州 60194, ホフマン・イース
セル テイツ, コールドウエル・レーン 1440